

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-090941

(43)Date of publication of application : 30.03.1990

(51)Int.Cl.

B01J 20/22
A23L 3/3436
B01J 20/28

(21)Application number : 01-194425

(71)Applicant : ERNST RUDOLF

(22)Date of filing : 28.07.1989

(72)Inventor : ERNST RUDOLF

(30)Priority

Priority number : 88 3828531 Priority date : 23.08.1988 Priority country : DE
89 3902921 01.02.1989 DE

(54) OXYGEN ABSORBENT AND ITS UTILIZATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an oxygen absorbent easy in handling such as workability and high in the rate of oxygen absorption by mixing glucose, glucose oxidase, water and precipitated silicic acid to form a net-like structure of pores containing no liquid.

CONSTITUTION: Relating to the oxygen absorbent consisting essentially of the porous precipitated silicic acid of a water carrier, water and organic materials, glucose and glucose oxidase are used in combination as the organic materials. And glucose, glucose oxidase, water and the precipitated silicic acid are mixed to form the net-like structure of the pores containing no liquid or a mixture having the number of the pores enough to diffuse oxygen to be removed in the gaseous state to reach glucose/glucose oxidase. As a result, the oxygen absorbent high in the rate of reaction and excellent in profitability and usability is obtained.

⑫ 公開特許公報(A) 平2-90941

⑤Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成2年(1990)3月30日

B 01 J 20/22
A 23 L 3/3436
B 01 J 20/28A 6939-4G
7329-4B
Z 6939-4G

審査請求 未請求 請求項の数 16 (全6頁)

⑭発明の名称 酸素吸収剤およびその利用

⑯特 願 平1-194425

⑰出 願 平1(1989)7月28日

優先権主張 ⑱1988年8月23日⑲西ドイツ(DE)⑳P3828531.2

㉑1989年2月1日㉒西ドイツ(DE)㉓P3902921.2

⑳発 明 者 ルドルフ エルンスト 西独国 デー-8000 ミュンヘン 71、レフバークシュート
ラツセ 4㉑出 願 人 ルドルフ エルンスト 西独国 デー-8000 ミュンヘン 71、レフバークシュート
ラツセ 4

㉒代 理 人 弁理士 滝野 秀雄

明 細 書

1. 発明の名称

酸素吸収剤およびその利用

2. 特許請求の範囲

- (1) 水のキャリアとしての多孔質の沈降珪酸形状にある吸着剤、水および有機物質の組合せを主成分とする酸素吸収剤であって、該有機物質がグルコースとグルコースオキシダーゼとで形成され、かつ該沈降珪酸および他の混合団体の粒子または孔間隙が少なくとも部分的に水を含まない状態に保たれている混合物であることを特徴とする上記酸素吸収剤。
- (2) 該沈降珪酸および他の混合団体の粒子間隙または孔間隙の少なくとも40容量%が、実質的に自由流動性製品である場合に、水を含まない状態に保たれていることを特徴とする請求項1記載の酸素吸収剤。
- (3) 該実質的に自由流動性製品を混合し、次いで圧縮した後に、得られる錠剤またはペレットが残留孔構造を有していることを特徴とする請求

項1記載の酸素吸収剤。

- (4) 該水のキャリアとして結晶性セルロースを用いることを特徴とする請求項1記載の酸素吸収剤。
- (5) 該水のキャリアとして脱脂、粉碎大豆を用いることを特徴とする請求項1記載の酸素吸収剤。
- (6) 該水のキャリアとして粉碎小麦ぬかを用いることを特徴とする請求項1記載の酸素吸収剤。
- (7) 反応促進剤および/または二酸化炭素供与剤として炭酸カルシウムまたは炭酸マグネシウムを用いることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の酸素吸収剤。
- (8) 反応促進剤および/または二酸化炭素供与剤として炭酸水素ナトリウムを用いることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の酸素吸収剤。
- (9) 酸結合剤として磷酸水素ナトリウムを用いることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の酸素吸収剤。
- (10) 酸結合剤として磷酸水素カルシウムを用いる

ことを特徴とする請求項1～6のいずれか1項記載の酸素吸収剤。

- 01) 炭酸カルシウムおよび／または炭酸マグネシウム対グルコースの量の比が1:5～1.5:1であることを特徴とする請求項7記載の酸素吸収剤。
- 02) 上記酸結合剤の消費に応じて色を変えるpH指示薬を用いることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項記載の酸素吸収剤。
- 03) 食物の鮮度維持のための、上記請求項の少なくとも一つに従う酸素吸収剤を含有する酸素透過性バッグの使用。
- 04) 上記請求項の1つ以上に従う酸素吸収剤を含有し、食物鮮度維持のために、ビンのフタまたは食品のバックカバーに固定される酸素透過性小型容器の使用。
- 05) 上記請求項の1またはそれ以上に記載の酸素吸収剤を含み、食品鮮度維持のためにバックの予め作られたポケットまたはビンのフタのくぼみに配置される、錠剤の使用。

る。

上記教示に従う酸素吸収性鉄製品を含む鮮度維持バッグが知られかつ用いられている。食品または医薬品の包装中に、該バッグが該バック中に加えられる。次いで、このバックを即座に気密性のホイルまたはフィルム内に封入して、包装直後に該バックの酸素分を該酸素吸収性物質で不可逆的に吸収するようにする。

しかしながら、鉄含有製品は、該バッグの偶発的な破損の際に、該鉄製品がその触媒と共に食品と混合し、食べられてしまうこともあり得るといふ欠点を有している。意図したあるいは意図していない消費を排除することもできない。消費者の安全性の観点から、結局のところこのような製品は使用すべきでない。

同様なことが、これも公知のアスコルビン酸を主成分とする鮮度維持バッグについてもいえる。アスコルビン酸の酸素吸収性を活性化するためには、重金属塩を添加する必要がある、従ってこの場合においても消費者の安全性に係る厳密な制限

06) 上記請求項の1またはそれ以上に記載の酸素吸収剤を含み、フィルムの処理すべき製品に面する側が酸素透過性であり、その外側がガス遮断層となっている複合フィルムのフィルム間に配置される、小ベレットの使用。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は水のキャリアとしての多孔質の沈降珪酸形状にある吸着剤、水および有機物質の組合せを主成分とする酸素吸収剤およびその使用に関するものである。

〔従来技術〕

上記のような酸素吸収剤は、例えば西独特許第2836876 C2号によって公知である。

酸素吸収剤は、例えば乾燥ミルク、粉砕コーヒー、粗引き穀類、ある種のソーセージおよび肉製品、チョコレート、油脂含有長寿命ペーストリーなどの包装食品の鮮度を維持、即ち保存するために利用されている。このようにすることにより、繊細な医薬の酸化分解を防止することも可能であ

がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

従って、本発明の課題は上記の酸素吸収剤を、上記諸欠点が回避されるように改良することにある。これは食品保存剤としてバッグ内で用いるのに適したものでなければならず、かつ安全に食品と混合でき、しかも食べることのできるものである必要がある。他の使用形態は錠剤としてバックに加えるか、あるいはバックに固定することからなる。また、片側のみガス透過性の材料およびガス不透過性材料製の複合箔またはフィルム内に組込むこともできなければならない。この使用形態においては、該ガス透過性フィルムが保護すべき製品と面し、その結果吸収さるべき酸素は該透過性フィルムを透過して吸収剤に達する。この使用形態は、消費者が少なくとも煩わしい方法でない限り、該酸素吸収剤を認識しないという利点を有している。同様のことは、医薬品についてこのバックを用いる際にもあてはまる。

この目的にかなった可能な系はグルコースとグ

ルコースオキシダーゼとの組合せである。

この鮮度保持バッグの実際の使用に係るもう一つの要件は、バック内で短時間で、即ち数時間～最大1～2日以内に酸素が吸収されることであり、さもないと酸素により起こされる食品の崩壊が開始してしまう恐れがある。

グルコースとグルコースオキシダーゼの使用に係る重大なかつこれまで解決されていない多くの困難がある。公知技術によれば、試薬相互の拡散に利用できる、かつ反応済生成物の運搬に利用できる液体量（水）が多ければ多い程、酵素並びに物質の組合せの機能は良好なものとなる。かくして、酵素反応は液状製品中で最も急速に起こり、達成可能な反応速度が経済性並びに利用性の決定的因子となる。しかし、これまでに知られている教示によれば存在する水の量が少ない程、より遅い酵素反応が起こる。

この公知技術に従って調製したグルコースと酵素との液状乃至ペースト状の組合せは、時間の観点から全く不満足な酸素吸収性を示し、数日後に

おいてさえバックから完全に酸素を吸収できなかった。

当然、グルコースオキシダーゼの添加量を増すことにより、反応即ち吸収速度を高めることが可能である。しかし、グルコースオキシダーゼは極めて高価な製品であって、この方法は経済的に適当ではない。実際、要求される経済性はグルコースオキシダーゼの割合を最小化することによってのみ達成される。

液体と組合せるのに、長年に亘り実際に珪酸が使用されてきた。これらは単位重量当たり極めて大きな表面積をもち、しかも部分的には殆ど球状の粒子として存在する。例えば平均粒径100m μ の珪酸は約200m μ^2 /gの表面をもっている。

珪酸についての第1のテストは公知技術に従って行った。比較的大量の水および対応する量のグルコースおよびグルコースオキシダーゼを珪酸と混合してペースト状塊としても、再び全く不十分な酸素吸収速度を与えた。

一般的教示に反して、より少量の水の添加（そ

の他のグルコースおよびグルコースオキシダーゼの量は同じ）によって作業すると、驚くべきことにより一層高い吸収速度となることがわかった。

このような処方の場合、液体ははじめに、利用可能な珪酸粒子表面上での極めて薄い膜の状態にあるいわゆる付着水として分布される。このフィルムの厚さは、約1gの水を珪酸1g当て加えた場合には約1/1000m μ である。固体と液体との間で生ずる分子付着力に基くこの寸法範囲では、所定の酵素に向うおよび酵素から離れる拡散は全くなく、従って吸収もないと推定できる。しかし、逆は明らかに起こり得る。更に液体を加える場合、粒子の接点においていわゆる楔状水が形成され、かつその後孔または粒子間隙が水で満たされてしまう。

水の量の増加に伴って、吸収速度は技術的に最早使用し得ない値にまで減少するので、徐々に水で満たされる粒子間隙およびここで孔と称するものは、従来支持されていた主張とは逆に、酸素のグルコースおよび酵素への移動を著しく減じてし

まうであろう点で酵素反応を妨害すると推定できる。

比較的小さい割合の水を加える場合における、キャリアとしての珪酸の利用は吸収を技術的かつ経済的に使用し得る範囲までに著しく加速する。正の第2の効果は、実質的に乾式混合物として、より一層容易に技術的に処理し得る混合物を与えることである。

西独並びに他の多くの西欧諸国、日本およびアメリカにおいて、珪酸は許容された食品添加物である。

〔課題を解決するための手段〕

かくして、本発明によれば、グルコース、グルコースオキシダーゼ、水および沈降珪酸(SiO $_2$)を相互に混合する。尚、この混合は、液体を含まない孔の網状組織をもつ混合物、あるいは除去すべき酸素がガス状でグルコース/グルコースオキシダーゼまで拡散し得るような十分な数の孔をもつ混合物が得られるような割合で行う。換言すれば、沈降珪酸および他の混合固体の粒子または孔

間隙が少なくとも部分的に水を含まない状態に保たれる。

十分に自由流動性の混合物を製造しようとする場合、少なくとも40容量%の利用可能な粒子間隙が液体で満たされていないことが有利であることがわかった。付着水として珪酸に吸収されておらず、しかも珪酸粒子間隙を楔状水として満たしている水の量が多ければ多い程、およびキャピラリーまたは粒子間隙水としての液体量が多い程、酸素吸収速度の減少度は大きく、最終的に該間隙が完全に満たされた場合には初期速度のほんのわずかにまで減少してしまう。多量の水を含む混合物は最早使用し得ない。

上記孔容積は、公知技術に従って、粉末ミキサ内で混合し、次いで混合工程を続けている間液体を散布することによって得られる混合物に係る。この調製法は、該吸収剤が粉末としておよび自由流動性形状で酸素透過性バッグに詰められる場合に推奨される。

しかし、この吸収剤を粉末の形で加えるのが不

適な用途がある。ビン中に詰められた液体の場合には、多くの場合この吸収剤を適当な形状で密封用コルク栓あるいはキャップに結合することが適している。ペースト状食品の場合、保存中および輸送中バッグが食品と混合もしくは付着し、それによって商品品位を下げる恐れがある。このような場合、錠剤成形剤を用いて上記教示に従って調製した吸収剤を圧縮し、かつこれを錠剤として、例えば密封ホイルと金属との間の王冠コルク中に、あるいはバックのフタに張付けるか、さもなければ固定するための極めて小さなプラスチック箱中に挿入するか、もしくはこれをベレットまたは圧縮成形物としてホイルまたはフィルムに配合するのが適当である。

〔発明の効果〕

加工して錠剤とすることは、いくつかの添加法にとって取扱い性をより一層良好なものとするか、あるいは良好な取扱いを実際に可能とし、また最終の吸収剤の体積を未圧縮加工状態の約50%以下にするという利点をもたらす。

驚くべきことに、この吸収剤の吸収性は圧縮により全く減少せず、かえって実際には僅かに改良されることが見出された。しかし、孔容積または孔が錠剤成形機内での圧縮により完全に消失もしくは零近傍まで減じられた時点で、酸素の吸収速度の劇的なもしくは顕著な減少があった。

孔容積減少の徴候は、例えば錠剤成形中の混合物からの水の排出の開始である。

自由流動性混合物は上記の錠剤またはベレット製造法で調製される。これら錠剤またはベレットは次いで圧縮成形によって作られる。明らかに、ベレットも、本発明の処方を用いて直接押出しにより得ることができる。圧縮の際にガス孔容積が減少するので、低い水の割合で動作することは有利である。

公知技術によれば、バッグに詰められた後の粉末または錠剤形状にある最終的な吸収剤混合物は、製造後即座に、100、200またはそれ以上の量で気密フィルムに密封され、これは最終的に使用する時点においてのみ再び開封される。従って、

完全な吸収容量が使用時点まで保持される。

知られているように、グルコン酸はグルコースを酸化した場合に形成される。このグルコン酸はpHの値を急激に、酵素が不活化されるか、あるいは酸素吸収速度が使用し得ない値にまで減じられるような範囲に低下させる。従って、酸素結合物質をこの系に添加する必要がある。しかし、これは酸素吸収開始前に該系を塩基性領域に調整するような物質であってはならない。というのは、著しい塩基性領域は該酵素の活性を不可逆的に損うからである。しかし、公知の液体バッファーは不十分な吸収もしくは酸素結合容量しかもたない。驚くべきことに、磷酸水素カルシウム（これはほんの僅かに水に溶ける）が十分な酸素結合容量をもち、しかも吸収開始前にこの系を許容し得ない程に高い塩基領域にすることのないものであることを見出した。この製品は、特に感覚上の理由から二酸化炭素が望ましくない場合などの多くの用途に対して特に適している。また、磷酸水素ナトリウムを用いることも可能であるが、これは該混

合物のpHをアルカリ領域(pH約8~9)に設定してしまうという欠点を有している。従って、この場合にも酸素吸収速度が減じられ、かつ酵素の活性も不可逆的に損われる恐れがある。

鉄製品およびアスコルビン酸製品両者のもう一つの欠点は、パック中の酸素の吸収により、パック内が真空となることである。多くの場合、この真空は該パックの体裁の悪い変形を生じる。また、わずかな微小孔のために、しばしば存在する酸素が後にパック内に侵入し、その結果短時間後にパックの全吸収容量を消費し、保存は最早保証されなくなる。

多くの場合における望まぬ真空の発生を避けるために、吸収される酸素と同量の二酸化炭素を放出する適当な物質が探究されている。驚くことに、実質的に水に不溶な炭酸カルシウム(または炭酸マグネシウム)を添加することにより、吸収率は殆ど2倍以上にも大巾に改善されることがわかった。同時に、かつ殆ど化学量論的に、二酸化炭素が吸収された酸素に対し過剰量で対応す

る炭酸塩から放出される。

かくして、炭酸カルシウムの添加は吸収速度をかなり迅速化し、かつ同時にパック内での有害な真空の発生を防止する。

(炭酸カルシウムおよびマグネシウム、並びに磷酸水素カルシウムは認可された食品添加物であり、かつ上記酵素と同程度の多くの国々で許可されている。)

炭酸水素ナトリウムも適当であることがわかっており、その炭酸カルシウムと比較した必要量はグルコン酸との反応の化学量論的転化率によって得ることができる。

〔実施例〕

かくして、本発明の教示によれば、炭酸カルシウムはグルコース中に1:5~1.5:1の割合で加えられ、こうして真空の補償を行い、また吸収速度の迅速化を行う。吸収速度の加速のために、該混合物中における経済性の決定因子としてのグルコースオキシダーゼの割合を大巾に減じることが可能とする。

以下の混合比率は特に有効であることがわっている。各場合において、1gのグルコースが0.35~1.5gの沈降珪酸、0.15~0.8gの炭酸カルシウムおよび0.025~0.25mlのグルコースオキシダーゼ(このオキシダーゼの活性は最低1500滴定単位/mlである)と、0.5~1.5mlの水と共に混合される。

純酸素100ml(空気500mlに相当)という最大吸収容量をもつ典型的かつ最適の処方は、本発明の教示によれば、2gのグルコース、1.8gの沈降珪酸、0.9gの炭酸カルシウム、2.2mlの水および0.11mlの活性1500を有するグルコースオキシダーゼからなる。強い機械的混合後、この混合物は自由流動性となり、使用時点まで4ーまたは3ー側部封止端部をもつバッグに詰められる。

この処方に従って作られた、対応する酸素透過性ホイルまたは紙製バッグは、20時間後に空気400mlを含むバッグから全酸素を除去する。同じ処方であるが、炭酸カルシウムの代りに磷酸水

素カルシウムを用いたものは同一の結果を得るのに40時間以上を要した。しかし、CO₂雰囲気が必要としない実際の用途に適している。

同様な処方は2gのグルコース、1.5gの珪酸、1.9mlの水、0.9gの炭酸カルシウムおよび0.11mlのグルコースオキシダーゼ(活性1500)を含む。この処方物を用いた場合、21時間で上記同様の体積の酸素が除去された。明らかに水含量につき下限があり、それ以下で反応速度は著しく減少する。この点につき、上記処方物は吸収速度の第1の減少を示す。

更に別の処方は2gの錠剤化可能なグルコース、例えばエムデックス(Emdex)〔フィンシュガー(Finnsugar)製〕など、1.5gの珪酸、1.7gの水、0.2gのマイクロクリスタリンセルロース、0.8gの炭酸カルシウムおよび0.11mlの活性1500を有するグルコースオキシダーゼからなる。この混合物は錠剤化でき、この際約50%の体積減を生ずる。このような混合物は、当然のことながら、押出機で圧縮でき、次いでバッグまたは小型容器

にベレットとして詰めることもできる。

更に別の処方では、2 g のグルコース、1.5 g の珪酸、0.9 g の炭酸カルシウム、0.11 ml のグルコースオキシダーゼ（活性1500）および2.6 ml の水を一緒に混合する。前と同じ体積の空気（400 ml）からの酸素がわずかに2.5日後に吸収された。孔充填の開始により明らかに吸収速度は減少するが、この吸収速度が依然として十分であるような場合がある。

珪酸を用いないもう一つの処方、即ち0.9 g の炭酸カルシウムと混合した2 g のグルコース、2.8 g の水および0.11 ml の活性1500を有するグルコースオキシダーゼからなる処方において、酸素は4日以上経過後も依然として完全に吸収されなかった。

珪酸を用いない処方と同じ結果が、グルコース2 g、珪酸1.5 g、炭酸カルシウム0.9 g、4.3 ml の水および活性1500のグルコースオキシダーゼ0.11 ml からなる処方によって得られた。この混合物の場合においてこれ以上の液体を含まな

い孔がないことは明らかである。

最後の2つの処方物は実用に適さないものである。

珪酸が食品工学上の理由で望ましくないような場合においては、珪酸をマイクロクリスタリンセルロース、脱脂粉碎大豆、または粉碎小麦ぬかで代用し、僅かに処方を変えることができる。

いくつかの場合においては、特に食品の透明包装の場合においては、このバックが依然として完全であるか否か、あるいは酸素がそこに侵入し、最早吸収し得ないか否かに係る情報を得ることが望ましい。

生成するグルコン酸はpHを著しく減ずるので、これに対応して節約された量の炭酸カルシウムのみが必要とされるに過ぎない。従って、例えば80%のグルコースの分解後、これ以上の炭酸カルシウムは使用されず、しかも結果的にpHは急激に下降しはじめる。一方、十分な炭酸カルシウム量を与えた場合、pHは約7であり、これは次いで約4まで急速に低下し、その結果例えばリトマス指

示薬は赤から青に変化し、このことは吸収容量は殆ど枯渇し、かつバックは消費されなければならないことを示す。このような表示は、いつ酸素を吸収する吸収剤の容量の減少があったかを示し、単に酸素が既にバック内に侵入した時点を指示するのではない点で、公知の純酸素指示薬（例えば西独特許第2836876号参照）よりも有利である。この場合吸収剤バックの一部が透明フィルムで完成されていなければならないことが明かな必須要件である。

特許出願人 ルドルフ エルンスト

代 理 人 龍 野 秀 雄

